Über Äther der Merkaptane des Anthrachinons.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

von

Otto Steinhäußler

aus

Sulzburg.

Freiburg i B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1911.

Dekan:
Geh.Hofrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:
Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0092

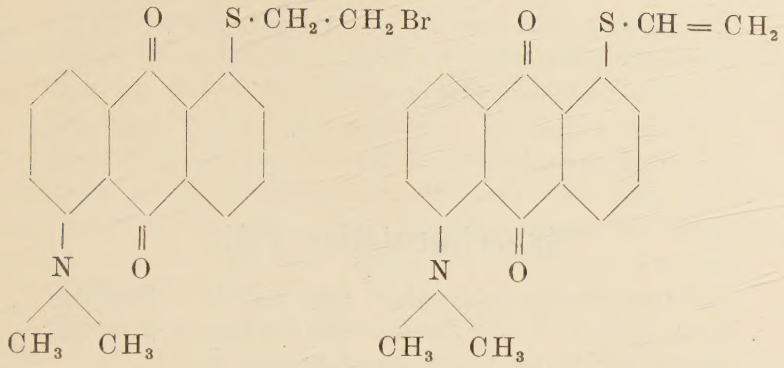
Die Merkaptane des Anthrachinons sind dadurch ausgezeichnet, daß sie in wässerig-alkoholisch-alkalischer Lösung mit größter Leichtigkeit mit aliphatisch gebundenem Halogen reagieren. So bedarf es nur eines ganz kurzen, gelinden Erwärmens mit $CH_3 \cdot J$, $C_2H_5 \cdot J$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$ u. a., um die entsprechenden Äther sofort in kristallisiertem Zustande zu erhalten. Auch Dihalogenkohlenwasserstoffe reagieren glatt mit 2 Molekülen eines Merkaptans, wobei unter Anwendung von Äthylenbromid Derivate des Dithioglykols entstehen.

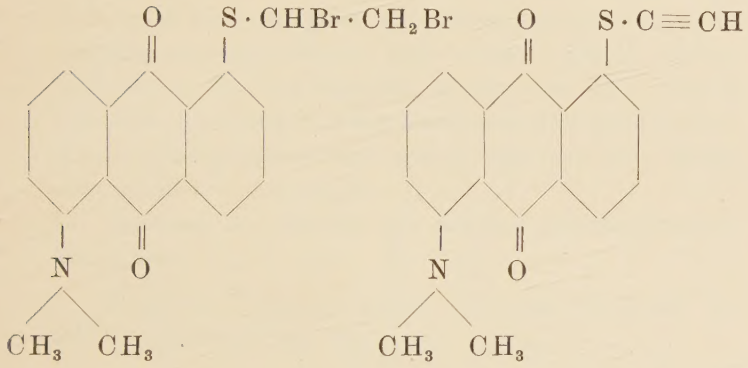
Während derartige Derivate auch in anderen Reihen bekannt sind, ließen sich hier noch andere Merkaptanderivate darstellen, die in niedriger molekularen Reihen bis jetzt nicht beschrieben sind und deren Reindarstellung in der Anthrachinonreihe nur durch deren große Kristallisationsfähigkeit ermöglicht wurde.

Es war mir nun die Aufgabe gestellt, durch Einwirkung von 1 Molekül Äthylenbromid auf ein Molekül des Anthrachinon-β-Merkaptans, analog den beim α-Merkaptan schon dargestellten Verbindungen (Vgl. Maaß, Diss. Freiburg i. B. 1910), nur eines der Bromatome in Reaktion zu bringen, d. h. einen Bromäthyläther darzustellen. Diese Reaktion verlief hier noch günstiger als in der α-Reihe, da beim β-Merkaptan infolge dessen viel schwierigerer Oxydierbarkeit die Ausbeute nicht durch nebenbei entstandenes Disulfid ge-

schmälert wurde. Es gelang weiter auch hier ohne Schwierigkeit das Bromatom durch die OH-Gruppe, sowie durch den Rest der Essigsäure zu ersetzen. Ferner wurde aus dem Bromäthyläther HBr abgespalten, wodurch man zum entsprechenden Vinyläther gelangt. An die Doppelbindung des Vinyläthers wurde wieder Brom angelagert, wobei man einen Dibromäthyläther erhält. Schließlich sollte ich aus diesem Dibromäthyläther durch Abspaltung von 2 Molekülen HBr den Acetenyläther erhalten, dessen Darstellung mir aber in der β-Reihe nicht gelang. Die kleinsten Verunreinigungen, unvollständige Umsetzungen und besonders nebenher verlaufende Reaktionen wirken in der β-Reihe außerordentlich störend auf die Bildung von Kristallen ein. Die geringere Neigung zur Kristallisation in der β-Reihe gegenüber den entsprechenden Verbindungen der α-Reihe ist auch schon in anderen Fällen beobachtet worden.

Um in der Darstellung eines Acetenyläthers Erfahrung zu gewinnen, wurde mir auch die Aufgabe gestellt, die oben genannte Reihe von Äthern bei einem Derivat des α-Merkaptans auszuführen. Hierbei machte ich nun die Erfahrung, daß die Bildung eines Bromäthyläthers bei 1,4-Derivaten niemals gelang und als einzige Verbindung fast immer Disulfid erhalten wurde, auch beim Arbeiten in einer Leuchtgasatmosphäre. Der Grund hierfür mag in der allzugroßen Neigung zur Disulfidbildung oder in sterischer Hinderung zu suchen sein. Dagegen verlief bei 1,5-Derivaten die Reaktion zur Bildung eines Bromäthyläthers sehr gut, und hier fand ich in dem 1,5-Merkaptandimethylamidoanthrachinon einen Stoff von hervorragend gutem Kristallisationsvermögen, bei dem ich auch ohne Schwierigkeiten die nachfolgende Reihe von Äthern gewinnen konnte.

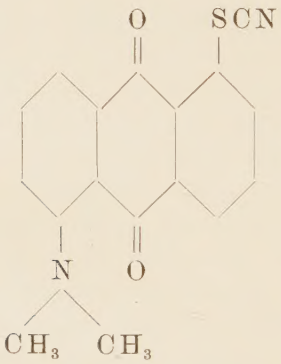




Dies ist in kurzen Zügen der Inhalt der vorliegenden Arbeit, in der zuerst die Äther der α-Reihe und dann die der β-Reihe beschrieben werden sollen.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Verbindungen der α-Reihe war das 1,5-Rhodandimethylamidoanthrachinon:



Zu diesem gelangte ich, ausgehend von 1,5-Amidochloranthrachinon über 1,5-Amidodimethylamidoanthrachinon, auf folgende Weise.

Darstellung von 1,5-Amidodimethylamidoanthrachinon.

2 g 1,5-Amidochloranthrachinon wurden fein verrieben und mit 40 ccm 10%iger alkoholischer Dimethylaminlösung unter Zusatz von je 0,3 g wasserfreiem Kupfersulfat und Kaliumacetat am Rückflußkühler etwa 20 Stunden gekocht. Während des Verlaufes der Reaktion wurden in kleinen Teilen noch weitere 10 ccm

obiger Lösung zugegeben. Es war dann nahezu alles Chlor durch $-N(CH_3)_2$ ersetzt und beim Abkühlen schied sich in derben dunkelbraun gefärbten Kristallen ein Produkt ab, das halogenfrei war. Es wurde mit Alkohol nachgewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man rote rhombische Prismen von 1,5-Amidodimethylamidoanthrachinon, die einen grünlichen Glasglanz besitzen. F. P. 217—218°. Auch aus Pyridin kristallisiert diese Substanz in schönen Kristallen.

Zur Vermehrung der Ausbeute kann man den in der alkoholischen Dimethylaminlösung noch enthaltenen Teil mit Wasser ausfällen, wobei aber auch noch halogenhaltiges Ausgangsmaterial mit ausfiel. Durch Umkristallisieren aus viel Alkohol konnte von dem leichter löslichen 1,5-Amidochloranthrachinon getrennt werden. Aus 2 g Ausgangsmaterial erhielt man auf diese Weise eine Ausbeute von 0,5 g.

Analyse des zweimal aus Alkohol umkristallisierten Produktes:

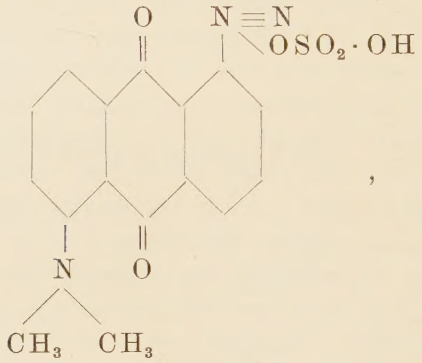
0,1116 g Substanz gaben 10,6 ccm Stickstoff bei 20° C und 742,8 mm Hg.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_1\ O_2N_2$ (Mol.-Gew. = 266,13)	
N 10,53%	10,56%.

Die Darstellung des 1,5-Rhodandimethylamidoanthrachinons, welche im hiesigen Laboratorium ausgearbeitet wurde, soll hier kurz im Prinzip geschildert werden:

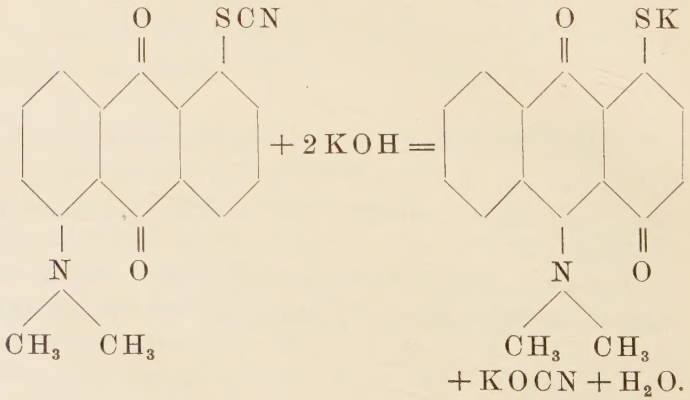
1,5-Amidodimethylamidoanthrachinon wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, stark mit Wasser ver-

dünnt und mit wässerigem Natriumnitrit diazotiert. Das Diazosulfat



welches jetzt in Lösung vorhanden war, wurde von nicht diazotierter Base abfiltriert und mit der berechneten Menge Kaliumrhodanid versetzt, wobei sich das Diazorhodanid abschied. Dieses wurde ohne abfiltriert zu werden verkocht; dabei entwich Stickstoff und das violette Kernrhodanid fiel aus. Nach dem Filtrieren und Trocknen wurde es aus Pyridin umkristallisiert.

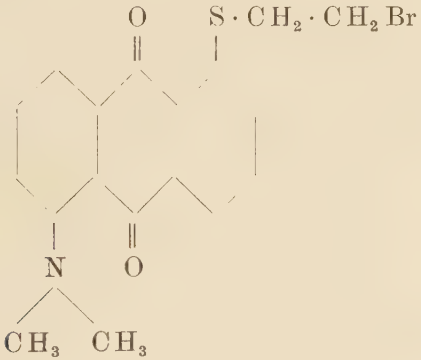
Das Rhodanid hat die Eigenschaft, schon durch 10 % ige alkoholische Kalilauge in das Merkaptan überzugehen, wobei sich Kaliumcyanat bildet:



Durch diesen Prozeß erhält man das 1,5-Kaliummerkaptiddimethylamidoanthrachinon. Soweit bei der Darstellung der folgenden Verbindungen das Merkaptan in Betracht kommt, wurde es in Form des gelösten Merkaptids, so wie es durch Verseifung des Rhodanids erhalten wurde, verwendet.

Die Alkalimerkaptide des Anthrachinons zeigen, wie erwähnt, die Eigenschaft, mit Halogenalkylen unter Austritt von Halogenalkali leicht Äther zu bilden (Vgl. Herzog, Diss. Freiburg i. B. 1909).

Der erste Versuch bezweckte die Kondensation des oben beschriebenen Kaliummerkaptids mit Äthylenbromid in der Weise, daß zwischen einem Molekül Merkaptid und einem Molekül Äthylenbromid nur ein Molekül KBr austritt und sich ein Äther folgender Konstitution bildet:

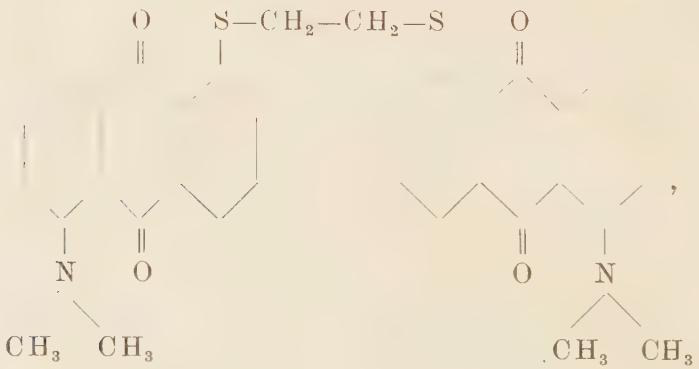


Dies gelang auf folgende Weise:

Darstellung des Bromäthyläthers.

5 g Rhodanid wurden fein verrieben, mit Alkohol aufgeschlemmt und mit 50 ccm einer 10%igen alkoholischen Kalilauge durch Kochen verseift. Nach etwa 10 Minuten langem Erhitzen wurde noch so viel heißes

Wasser zugesetzt, daß alles Merkaptid gelöst war, und heiß durch eine Nutsche filtriert. Das Filtrat wurde dann in einem langhalsigen Rundkolben mit Bunsenventil nach Zusatz von 20 ccm Äthylenbromid, d. i. etwa ein 20facher Überschuß, unter andauerndem kräftigen Umschütteln nicht ganz zum Sieden erwärmt. Nach etwa 10 Minuten begann die Farbintensität der violetten Lösung abzunehmen, und am Boden des Gefäßes konnte man ein rotes Öl beobachten, welches die gesuchte Substanz gelöst enthielt. Die Farbe der Lösung ging allmählich in ein schmutziges rot über, während die Flüssigkeit fast durchscheinend wurde. Nach Verlauf einer Stunde war die Reaktion beendet. Das überschüssige Äthylenbromid wurde durch Wasserdampfdestillation zurückgewonnen, wobei sich der Bromäthyläther in festem Zustande abschied. Als Beimengungen enthielt er hauptsächlich Disulfid, sowie geringe Mengen des entsprechenden Di-α-anthrachinonyldithioglykoläthers:



die jedoch nicht isoliert wurden. Als drittes Nebenprodukt war der im folgenden beschriebene Vinyläther durch die Einwirkung überschüssiger alkoholischer Kalilauge entstanden. Die Trennung dieser Substanzen,

bei der es auf Gewinnung des Bromäthyläthers und des Vinyläthers ankam, geschah in folgender Weise. Nachdem man von dem Niederschlag abfiltriert hatte, wurde dieser mit gewöhnlichem Alkohol ausgezogen, wodurch der Vinyläther vollständig in Lösung ging. Der unlösliche Teil wird abfiltriert und bei 100° getrocknet. Aus dem Alkoholauszug konnte der Vinyläther mit Wasser ausgefällt werden; eine weitere geringe Menge dieses Äthers kristallisierte manchmal noch aus dem ersten wässerig alkoholischen Filtrat aus.

Der vom Vinyläther getrennte Niederschlag wurde aus Xylol umkristallisiert. Er löste sich ziemlich vollständig darin auf, und bei nicht zu konzentrierter Lösung kristallisierte daraus der reine Bromäthyläther in glänzend roten Blättchen vom F. P. 186° aus, während die übrigen Stoffe gelöst blieben.

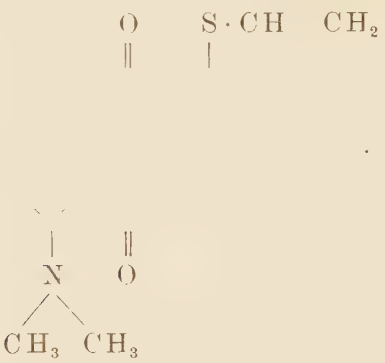
Aus 5 g Rhodanid wurden 3,9 g reiner Bromäthyläther und 0,4 g Rohvinyläther erhalten.

Zur Analyse wurde der Bromäthyläther dreimal aus Xylol umkristallisiert und ergab folgende Zusammensetzung:

0,1749 g	Sbst.	gaben bei 26,5°	6,2 ccm N 740,5 mm Hg
0,1320 g	„	gaben	0,0781 g $BaSO_4$
0,1392 g	„	„	0,0657 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
	$C_{18}H_{16}O_2NSBr$ (Mol.-Gew. = 390,15)	
N	3,59 %	3,80 %
S	8,22 %	8,12 %
Br	20,49 %	20,09 %.

Durch Behandlung des Bromäthyläthers mit alkoholischem Kali erhält man den Vinyläther:



Vinyläther.

4 g des einmal umkristallisierten Bromäthyläthers wurden fein verrieben, mit Alkohol aufgeschlemmt und dann mit 70 ccm einer 10%igen alkoholischen Kalilauge (50 g KOH, 50 g Wasser, 450 ccm Alkohol) solange gekocht, bis alles in Lösung gegangen war, was nach etwa 1/4 Stunde der Fall ist. Der entstandene Vinyläther wurde dann mit Wasser ausgefällt, wobei er sich größtenteils in amorphem Zustande, zum Teil aber auch schon in glänzenden braunroten Blättchen abscheidet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und bei 100° getrocknet. Der Vinyläther zeigt hohe Kristallisationsfähigkeit und ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Am besten kristallisierte er aus Alkohol in rotbraunen glänzenden Blättchen vom F. P. 161,5°. Kleine schnell auskristallisierte Kristalle haben genau die Form eines regelmäßigen Sechsecks, woran der Vinyläther leicht erkannt werden kann.

Die Reaktion verläuft fast quantitativ. Aus 4 g Bromäthyläther wurden 2,9 g Vinyläther gewonnen.

Es liegt im Interesse einer guten Ausbeute in dieser Reihe, den Bromäthyläther in konzentrierter Lösung aus Xylol umzukristallisieren, wodurch Disulfid mitauskristallisiert. Dieses bleibt aber beim Reinigen des Vinyläthers aus Alkohol auf dem Filter zurück.

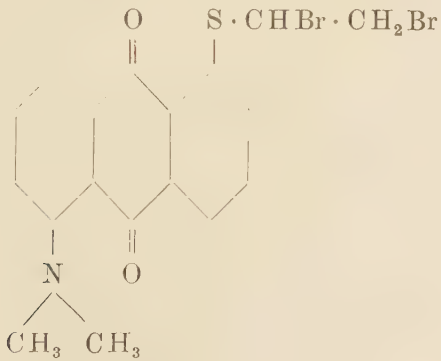
Analyse des zweimal aus Alkohol umkristallisierten Vinyläthers:

0,1238 g Sbst. gaben 0,3161 g CO_2
0,0551 g H_2O
und 0,0960 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}O_2NS$ (Mol.-Gew. = 309,18)	
C 69,86 %	69,64 %
H 4,89 %	4,98 %
S 10,37 %	10,65 %.

α-β-Dibromäthyläther.

Der Vinyläther addiert leicht Brom an die Doppelbindung unter geringer Wärmeentwicklung.



Seine Darstellung erfolgt am besten auf folgende Weise:

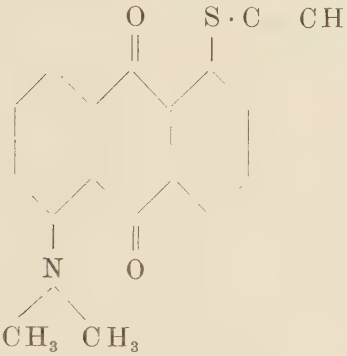
1 g Vinyläther wurde in wenig Chloroform gelöst. Zu der von außen mit Eis gekühlten Lösung ließ man an einem vor direktem Tageslicht geschützten Ort unter Umschütteln tropfenweise 4,2 ccm einer Bromchloroformlösung zufließen, die 1 ccm Brom in 24 ccm Chloroform enthielt. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln konnte ein teilweises Verharzen des entstandenen Produktes infolge der entwickelten Reaktionswärme nicht verhindert werden. Der entstandene Äther fiel zum Teil aus der Chloroformlösung aus und wurde vollständig mit Ligroin ausgefällt. Der Niederschlag wurde möglichst rasch abgesaugt, mit Ligroin ausgewaschen und im Exsikkator aufbewahrt. Diese Verbindung ist sehr leicht zersetzlich; bei Erwärmung oder Luftzutritt spaltet sie H Br ab und wird zu einer zähflüssigen schwarzen Masse, wie es zum Teil schon bei ihrer Darstellung geschieht. Sie konnte jedoch leicht gereinigt werden, indem man sie in Benzol löste, wobei auf langsame Wärmezufuhr unter andauerndem Umschütteln zu achten war. Hierauf wurde bis zur Trübung mit Ligroin versetzt und abfiltriert. Auf diese Weise erhielt man den Dibromäthyläther in tiefbraunen Blättchen. F. P. 142—143°. Durch Einführung von zwei Bromatomen wird die Färbung so stark vertieft, daß die Kristalle ein beinahe schwarzes Aussehen erhalten.

Analyse:

0,1202 g Sbst. gaben 0,0615 g $BaSO_4$
und 0,0964 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}O_2NSBr_2$ (Mol.-Gew. = 469,10)	
S 6,83 %	7,03 %
Br 34,09 %	34,13 %.

Acetenyläther.



Durch Abspaltung von zwei Molekülen H Br aus dem Dibromäthyläther mittels alkoholischer Kalilauge erhält man den Acetenyläther. Da bei der Bildung dieses Äthers nach den Untersuchungen über das α-Merkaptan (Vgl. Maas, Diss. Freiburg i. B. 1910) je nach der Konzentration und Menge der angewandten Kalilauge verschiedene Produkte entstehen können, mußte auf diese Verhältnisse besonders geachtet werden. Es wurde hier noch eine verdünntere Lösung wie beim α-Merkaptan angewandt, wobei der gesuchte Äther sehr rein und in guter Ausbeute erhalten wurde.

Auf 0,8 g der umkristallisierten Dibromverbindung, die fein verrieben ist, gibt man eine Mischung von 2 g einer 50%igen wässerigen Kalilauge mit 30 ccm 96%igem Alkohol und erhitzt vorsichtig unter Umschütteln zum Sieden. Man setzt dabei soviel Alkohol zu, daß möglichst alles gelöst wird. Nach einer Viertelstunde filtriert man heiß durch ein Faltenfilter und läßt abkühlen. Dabei scheiden sich rotbraune glänzende Kristalle des Acetenyläthers ab. Von diesen wird abfiltriert: der in der Mutterlauge noch vorhandene Teil wird mit Wasser ausgefällt, getrocknet, aus Alkohol umkristallisiert und kann jetzt mit dem ersten Teil weiter ge-

reinigt werden. Dies geschieht durch Lösen in Benzol und Versetzen mit Ligroin, wobei man den Acetenyläther in dunkelrotbraunen Prismen vom F. P. 197° erhält.

Analyse:

0,1194 g Sbst. gaben 0,3086 g CO_2
und 0,0486 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{13}O_2NS$ (Mol.-Gew. = 307,17)	
C 70,32%	70,49%
H 4,26%	4,55%.

Die Acetenylgruppe $C \equiv CH$ wurde durch Darstellung eines Silbersalzes charakterisiert.

Zu der alkoholischen Lösung des Äthers wurde eine alkoholisch-ammoniakalische Silbernitratlösung gegeben. Dabei fiel das Silbersalz als roter gallertiger Niederschlag aus.

Dieser Niederschlag verpufft schwach beim Erhitzen und gibt geglüht und in Salpetersäure gelöst mit Salzsäure einen Niederschlag von Chlorsilber.

Versuche in der β-Reihe.

Das Ausgangsmaterial für diese Reihe von Äthern in β-Stellung war das Anthrachinon-β-Merkaptan.

Dieses wird nach einem patentierten Verfahren aus β-Chloranthrachinon hergestellt.

Patentschrift No. 206536 ausgegeben am 4. Februar 1909. Klasse 22 d. Gruppe 6.

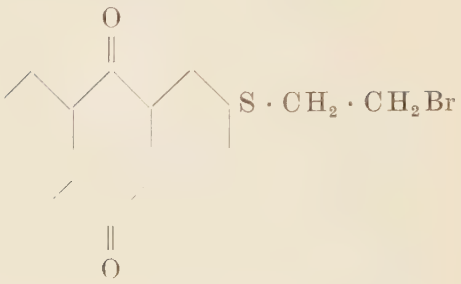
Die Vorschrift lautet:

„Für die Darstellung des β-Anthrachinonmerkaptans werden 50 g fein zerriebenes β-Chloranthrachinon mit einer Lösung von 150 g kristallisiertem Schwefelnatrium und 15 g Schwefel in 500 g Wasser 10 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt. Die Schmelze wird abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen. Das zurückbleibende β-Merkaptannatrium wird in 1 Liter heißem Wasser gelöst und aus der filtrierten Lösung entweder durch Zusatz von Kochsalz als reines Natriumsalz abgeschieden oder durch Ansäuern mit Salzsäure unter Zusatz von Bisulfit gefällt."

Das so erhaltene freie Merkaptan wird aus Eisessig umkristallisiert. Durch Auflösen in alkoholischer Kalilauge entsteht das Kaliummerkaptid und in dieser Lösung kam es im folgenden zur Anwendung.

Das Anthrachinon-β-Merkaptan (Vgl. Koch, Diss. Freiburg i. B. 1910) läßt sich, wie schon erwähnt, viel schwieriger zum Disulfid oxydieren wie die α-Verbindung. Dieser Umstand wirkte bei der Bildung des Bromäthyläthers sehr günstig. So wurde hier als Nebenprodukt fast gar kein Disulfid, sondern nur der Di-β-Anthrachinonyldithioglykoläther erhalten. Andererseits zeigen die Derivate des β-Merkaptans bei den geringsten Verunreinigungen eine sehr geringe Neigung zur Kristallisation, ein Umstand, der sich hier besonders beim Ersatz der Bromatome, des Bromäthyläthers und des Dibromäthyläthers geltend machte. Aus diesem Grunde gelang mir auch die Darstellung des Acetenyläthers in der β-Reihe nicht. Im ganzen zeigen diese Äther der β-Reihe, wie das β-Merkaptan selbst, bei tiefer liegenden Schmelzpunkten eine größere Beständigkeit als die entsprechenden Äther des α-Merkaptans. Die Darstellung der folgenden Äther der β-Reihe ist analog der in der α-Stellung.

Bromäthyläther.



5 g β-Merkaptan werden fein zerrieben mit Alkohol aufgeschlemmt und mit 20 ccm einer 10%igen alkoholischen Kalilauge versetzt. Die Farbe des gelben Merkaptans schlägt sofort in die blaustichig rote des Merkaptids um. Man erhitzt zum Sieden, gibt zur vollständigen Lösung noch heißes Wasser zu und filtriert heiß. Das Filtrat wird hierauf in einem geräumigen Rundkolben mit Steigrohr mit 30 ccm Äthylenbromid unter dauerndem kräftigem Umschütteln auf dem Dampfbad gelinde erwärmt. Schon nach wenigen Minuten kann man am Boden des Gefäßes ein hellgelbes Öl beobachten, welches sich alsbald zu einer kompakten körnigen Masse verdichtet. Dabei nimmt die vorher undurchsichtige und intensiv gefärbte Lösung eine schmutzig rote Farbe an, wird immer heller und durchsichtiger, bis sie schließlich ganz klar geworden ist; dies ist nach etwa 5/4 Stunden der Fall. Nachdem das überschüssige Äthylenbromid mit Wasserdampf abdestilliert ist, wird der Niederschlag an der Saugpumpe abfiltriert. Er enthält den Bromäthyläther neben sehr wenig Disulfid und etwas Di-β-Anthrachinonyldithioglykoläther. Die Trennung erfolgt durch Eisessig, worin sich nur der Bromäthyläther auflöst. Er kristallisiert daraus in kleinen hellgelben Nadeln. F. P. 172°.

Aus 5 g Merkaptan wurden 5,7 g reiner Bromäthyläther erhalten, was einer Ausbeute von etwa 80% der Theorie entspricht. Wichtig ist, daß man bei der Reaktion nie bis zum Sieden erhitzt, weil sonst der Anteil des Diäthers vergrößert wird.

Analyse eines zweimal aus Eisessig umkristallisierten Produktes:

0,1069 g Sbst. gaben 0,0571 g $AgBr$
und 0,0742 g $BaSO_4$
0,1482 g „ gaben 0,2992 g CO_2
und 0,0441 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
$C_{16}H_{11}O_2SBr$ (Mol.-Gew. = 347,10)		
Br	23,04%	22,75%
S	9,24%	9,53%
C	55,32%	55,06%
H	3,19%	3,33%.

Zur Analyse sei erwähnt, daß der Bromäthyläther nach dem Verfahren von Dennstedt mit Bleisuperoxyd allein ständig zu hohe Werte für C lieferte. Erst durch Vorlage von molekularem Silber konnte obiges Resultat erreicht werden.

Das Bromatom des Bromäthyläthers läßt sich wie in der α-Reihe auch hier durch eine Hydroxylgruppe, sowie einen Oxalkylrest ersetzen. Erstere wird dadurch eingeführt, daß man den entsprechenden Essigester herstellt und diesen verseift, eine Reaktion, die analog der Darstellung des Glykols aus Äthylenbromid ausgeführt wird.

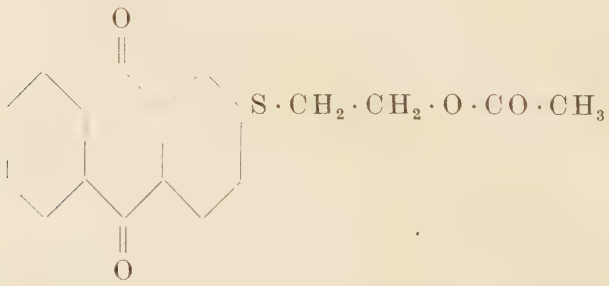
Essigsäureester des β-Anthrachinonylmonothioglykols.

2,5 g des einmal aus Eisessig umkristallisierten Bromäthyläthers kocht man am Rückflußkühler mit 75 ccm Eisessig, 12 ccm Essigsäureanhydrid und 5 g entwässertem Kaliumacetat auf einem Sandbade. Während des Kochens werden noch weitere 12 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach 4stündigem Erhitzen wird heiß filtriert und in soviel Wasser gegossen, daß das entstandene Produkt vollständig in hellgelben Flocken ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Der Essigester kristallisiert aus verdünntem Eisessig (etwa $^2/_3$ Eisessig und $^1/_3$ Wasser) in dichten hellgelben Nadelbüscheln. F. P. 127—128°.

Die Ausbeute aus 2,5 g betrug 2,2 g.

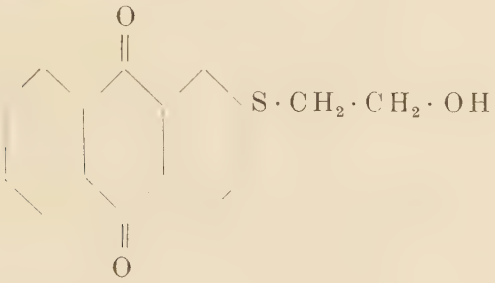
Zur Analyse wurde die Substanz einmal mit Tierkohle und noch dreimal in der eben genannten Weise umkristallisiert und ergab folgende Werte für



0,1085 g Sbst. gaben 0,2638 g CO_2
und 0,0410 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}O_4S$ (Mol.-Gew. = 326,166)	
C 66,22 %	66,31 %.
H 4,32 %	4,23 %

β-Anthrachinonylmonothioglykol.



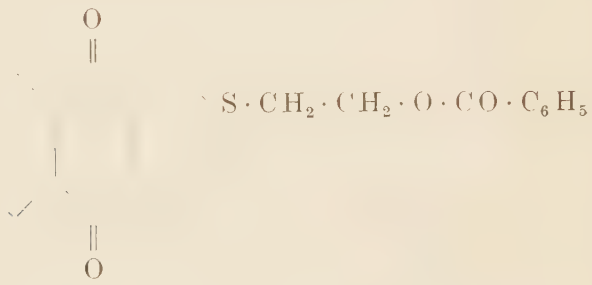
1 g des kristallisierten Essigsäureesters wird in etwas Eisessig gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt, abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen. Auf diese Weise erhält man die Substanz gleichmäßig fein verteilt und durchfeuchtet. Man wärmt jetzt mit wenig Wasser an und kocht dann mit 12 ccm einer 50 %igen wässerigen Kalilauge. Die Farbe der Flüssigkeit wird alsbald rot und die erst hellgelbe Substanz schmutzig gelb. Während des Kochens ersetzt man das verdampfende Wasser. Nach 20 Minuten ist die Reaktion beendet. Der entstandene Alkohol wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol erhält man feine gelbe Nadeln. F. P. 137°.

Zur Analyse wurde viermal aus Toluol umkristallisiert.

0,1174 g Sbst. gaben 0,2909 g CO_2
und 0,0454 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_3S$ (Mol.-Gew. = 284,15)	
C 67,57 %	67,58 %.
H 4,26 %	4,33 %.

Die Hydroxylgruppe wurde noch durch Darstellung der Benzoylverbindung charakterisiert.



Der Alkohol wird mit soviel Benzoylchlorid versetzt, daß in der Wärme alles gelöst wird. Zu dieser Lösung fügt man unter Umschütteln und gelindem Erwärmen solange tropfenweise Natronlauge, bis der Geruch des Benzoylchlorids vollständig verschwunden ist. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und solange mit heißem Wasser ausgekocht, bis er kein Natriumbenzoat mehr enthält. Am besten erkennt man die genügende Reinigung daran, daß die Substanz in kochendem Wasser nicht mehr vollständig schmilzt, sondern höchstens anfängt weich zu werden. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Der erhaltene Benzoesäureester kristallisiert gut aus Toluol in Form prismatischer glänzender gelber Nadeln. F. P. 128,5°.

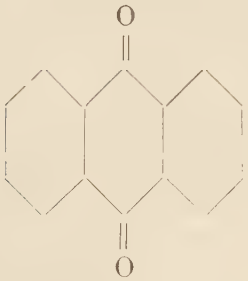
Analyse:

0,1317 g Sbst. gaben 0,0809 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
$C_{23}H_{16}O_4S$ (Mol.-Gew. = 388,18)	
S 8,26 %	8,42 %.

Den Äthyläther des oben beschriebenen Alkohols gewinnt man durch Behandlung des Bromäthyläthers mit Alkohol.

Äthyläther des β-Anthrachinonylmonothioglykols.



0,5 g des einmal umkristallisierten Bromäthyläthers werden im zugeschmolzenen Rohr 4—5 Stunden mit 15 ccm absolutem Alkohol auf 130—140° erhitzt. In der erkalteten Flüssigkeit hat sich eine gelbe, körnige Substanz ausgeschieden, die sich unter dem Mikroskop als sehr feine Nadeln zu erkennen gibt. Diese bedürfen jedoch einer mehrmaligen Kristallisation aus gewöhnlichem Alkohol. Man erhält so den Äther in äußerst feinen, langen, gelben Nadeln. F. P. 110°. In Äther ist die Substanz sehr leicht löslich, so daß ein Auswaschen damit zu vermeiden ist.

Zur Analyse wurde einmal mit Tierkohle und noch dreimal aus gewöhnlichem Alkohol umkristalliert:

0,1141 g Sbst. gaben 0,2892 g CO_2
und 0,0514 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{16}O_3S$ (Mol.-Gew. = 312,18)	
C 69,19%	69,13%
H 5,16%	5,04%.

β-Vinyläther.

Durch Abspaltung eines Moleküls HBr aus dem Bromäthyläther mit alkoholischem Kali gelangt man auch in der β-Reihe zum Vinyläther. Die Ausbeute ist jedoch hier nicht ganz so gut, wie in der α-Reihe, wo sie fast theoretisch ist. Die Neigung zur Bromwasserstoffabspaltung ist nicht so groß, und es bilden sich bei der Reaktion Zersetzungsprodukte, die jedoch in der wässerig-alkoholisch-alkalischen Lösung gelöst bleiben.

2 g des einmal umkristallisierten Bromäthyläthers werden fein verrieben, mit Alkohol aufgeschlemmt und mit 40—50 ccm 10%iger alkoholischer Kalilauge unter Umschütteln langsam gekocht. Die hellgelbe Farbe des Gemisches beginnt alsbald eine graugrüne Färbung anzunehmen, wird immer dunkler, bis eine dunkelrote Lösung entstanden ist, wodurch das Ende der Reaktion angezeigt wird. Der gebildete Vinyläther wird mit Wasser ausgefällt, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und schließlich bei 100° getrocknet. Er wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert (½ Alkohol und ½ Wasser), wobei man ihn in großen Nadeln von goldgelber Farbe gewinnt. F. P. 133°.

Bei dem Versuche, den Vinyläther aus gewöhnlichem Alkohol umzukristallisieren, wurde kein einheitliches Produkt erhalten, dessen Schmelzpunkt bei wiederholtem Kristallisieren immer mehr sank.

Die Ausbeute betrug 82 % der Theorie.

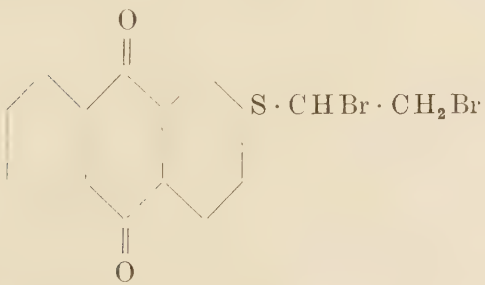
Ein Teil des Ausgangsmaterials wird zersetzt, was an der intensiv roten Färbung des Filtrates zu sehen ist. Säuert man dieses an, so wird es farblos, wobei sich gleichzeitig knoblauchartig riechende Gase entwickeln und ein gelblicher gallertiger Niederschlag sich abscheidet, der nicht identifiziert werden konnte.

Analyse des zweimal umkristallisierten Vinyläthers:

0,1112 g Sbst. gaben 0,0978 g $BaSO_4$
0,0602 g „ „ 0,1588 g CO_2
und 0,0226 g H_2O

Berechnet:		Gefunden:
	$C_{16}H_{10}O_2S$ (Mol.-Gew. = 266,14)	
S	12,04 %	12,07 %
C	72,14 %	71,94 %
H	3,79 %	4,20 %.

α-β-Dibromäthylthioäther.



Der Vinyläther addiert in Chloroformlösung zwei Atome Brom an die Doppelbindung. Bei der im folgenden beschriebenen Darstellung ist es wichtig, von nur ganz reinen und genau abgewogenen Mengen auszugehen

und höchstens ein wenig mehr als die theoretische Menge Brom zufließen zu lassen. Dann erhält man ein Produkt von großer Reinheit und Kristallisationsfähigkeit.

Zu 1 g Vinyläther, in möglichst wenig Chloroform gelöst, läßt man 5,5 ccm einer Bromchloroformlösung, die 1 ccm Brom in 24 ccm Chloroform enthält, unter Umschütteln zufließen. Man verdünnt die Lösung mit Ligroin und bringt den Dibromäther durch kräftiges Reiben der Gefäßwandungen mit einem Glasstabe zur Abscheidung. Hierauf wird abfiltriert, mit Ligroin ausgewaschen und getrocknet. Man kristallisiert den Äther aus Benzol und Ligroin um und erhält so schöne Kristallgruppen von glänzenden, gelben prismatischen Tafeln. F. P. 133,5°.

Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie.

Zur Analyse wurde einmal umkristallisierte Substanz verwendet und ergab folgende Werte:

0,1143 g Sbst. gaben 0,1012 g AgBr
und 0,0630 g $BaSO_4$

Berechnet:		Gefunden:
$C_{16}H_{10}O_2SBr$	(Mol.-Gew. = 426,06)	
Br	37,54%	37,68%
S	7,53%	7,57%.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, mißlangen in der β-Reihe die Versuche, durch Abspaltung von 2 Molekülen HBr aus dem Dibromäthyläther den Acetenyläther herzustellen.

Es wurde dabei die Wahrnehmung gemacht, daß zwar schon bei Einwirkung ganz verdünnter alkoholischer Kalilauge sofort eine Reaktion eintrat, indem sich die Flüssigkeit alsbald dunkel färbte. Untersuchte man das erhaltene gelbe Produkt jedoch, so war es immer noch reichlich bromhaltig. Bei längerem Erhitzen wurde ein Gemenge von gelben und roten Substanzen erhalten,

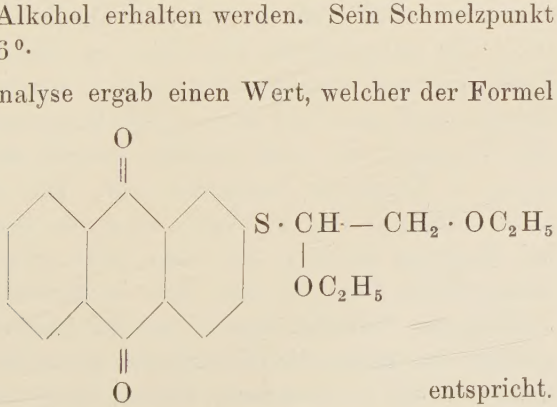
die auch noch Spuren von Brom enthielten und nicht zu trennen waren. Eine bromfreie rote Substanz allein erhielt man bei längerem Erhitzen mit konzentrierterer alkoholischer Kalilauge, wovon jedoch auch keine Kristalle zu erhalten waren. Vermutlich gelingt die Abspaltung von einem Molekül HBr sehr leicht, während das zweite Bromatom größere Neigung zeigt, dem Oxäthylrest Platz zu machen als mit Wasserstoff auszutreten. Dabei würde ein Oxäthylvinyläther entstehen, wie in der α-Reihe gezeigt worden ist. (Vgl. Maaß, Diss. Freiburg i. B. 1910.) Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Arbeiten mit methylalkoholischem Kali.

Dagegen gelang es hier, beide Bromatome durch Oxäthylgruppen zu ersetzen, eine Reaktion, die analog der in der α-Reihe verläuft, nur daß es hier eines längeren Erhitzens bedarf.

Die Reaktion wurde in folgender Weise ausgeführt:

Der Dibromäthyläther wird mit soviel absolutem Alkohol, als zu seiner Lösung notwendig ist, 5 Stunden auf dem Dampfbade am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich eine gelbe Substanz in Form eines dichten, gelben Nadelfilzes aus, die jedoch kleine Verunreinigungen aufweist. Ein annähernd reines Produkt konnte nach dreimaligem Umkristallisieren aus 96 %igem Alkohol erhalten werden. Sein Schmelzpunkt lag bei 106°.

Die Analyse ergab einen Wert, welcher der Formel



entspricht.

0,1230 g Sbst. gaben 0,3026 g CO_2
und 0,0597 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
$C_{20}H_{20}O_4S$ (Mol.-Gew. = 356,21)	
C 67,37 %	67,09 %
H 5,66 %	5,43 %.

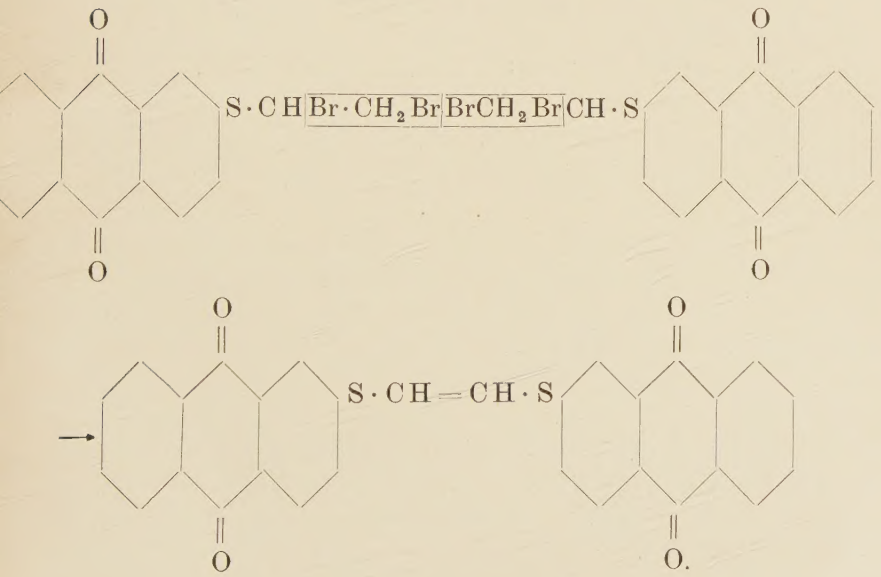
Erhitzt man den Dibromäthyläther länger als 4 Stunden mit absolutem Alkohol, so erhält man den obigen Dioxäthyläthyläther verunreinigt mit einer rötlichen Substanz, die sich in Alkohol nicht mehr auflöst.

Ähnliche Wahrnehmungen wurden bei den Versuchen gemacht, eine Bromwasserstoffabspaltung durch Erhitzen des Dibromäthyläthers für sich allein auszuführen. Gegenüber dem entsprechenden Äther der α-Reihe ist dieser gegen Luft und Wärme viel beständiger trotz des um 26° niedrigeren Schmelzpunktes. So zersetzt er sich an der Luft gar nicht und kann auch im Trockenschrank auf 100° ohne Zersetzung erhitzt werden. Erst beim Erhitzen über den Schmelzpunkt fängt bei etwa 140° eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung an. Steigert man die Temperatur bis etwa 170°—180°, läßt die Schmelze abkühlen und untersucht die entstandenen Produkte, so findet man zur Hälfte einen in Alkohol löslichen Teil, der aus 2 gelben Substanzen besteht und noch geringe Bromreaktion zeigt; eine Trennung war nicht möglich, obwohl die eine Substanz in Kristallen vorhanden war. Die in Alkohol nicht lösliche Hälfte ist rötlich bis braun gefärbt. Erst bei längerem Erhitzen auf etwa 200° erhält man ein halogenfreies Produkt, das aber in Alkohol ganz unlöslich war. Werden diese Versuche im Vakuum ausgeführt, so liegen die Verhältnisse genau ebenso, nur daß hier die Bromwasserstoffentwicklung schon unter-

halb des Schmelzpunktes bei etwa 120° beginnt und bei 140° schon vollständig ist.

Auch beim Erhitzen des Dibromäthyläthers mit hochsiedenden Lösungsmitteln wie Nitrobenzol tritt Abspaltung von HBr ein, wobei ebenfalls ein leichter und ein schwerer löslicher dunklerer Teil erhalten wird. Kristallisierte Verbindungen konnten in keinem Falle erhalten werden.

Einen Einblick in diese Reaktionen bietet vielleicht ein Versuch, der in der α-Reihe schon ausgeführt wurde und in β Stellung genau so verläuft. Durch Erhitzen des Dibromäthyläthers im Rohr mit Pyridin tritt die merkwürdige Reaktion ein, daß unter Kohlenstoffabspaltung in der Seitenkette zwei Moleküle zu einer Äthylendoppelbindung in folgender Weise zusammentreten:



Diese Reaktion wird folgendermaßen ausgeführt:

Auf 1 g Dibromäthyläther läßt man im geschlossenen Rohr 8 ccm frisch destilliertes Pyridin 4 Stunden lang

bei 140° einwirken. Hierbei bilden sich gelbe Nadeln, die als Disulfid zu erkennen sind, und rote Blättchen. Der Niederschlag wird zuerst mit Pyridin und schließlich mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen. Nach dem Trocknen kristallisiert man aus Nitrobenzol um, worin das Disulfid etwas leichter löslich ist. Zur Trennung filtriert man die Lösung schon nach Abkühlen auf etwa 80° ab und wiederholt dieses Verfahren mit dem schwerer löslicher Teil. Auf diese Weise erhält man glänzende rote Blättchen. F. P. 323°.

Aus 1 g Ausgangsmaterial wurden 0,1 g reiner Acetylenäther erhalten.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,0605 g Sbst. gaben 0,1583 g CO_2
und 0,0202 g H_2O

Berechnet:		Gefunden:
$C_{30}H_{16}O_4S$ (Mol.-Gew. = 504,24]		
C	71,39%	71,36%
H	3,20%	3,74%

Vielleicht ist dieser Äther eine Station des Abbaus, den der Dibromäthyläther auch beim Erhitzen auf eine der oben beschriebenen Weisen durchmacht. Ein Beweis dafür konnte nicht erbracht werden.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gattermann, möchte ich hier ganz besonders danken für das wohlwollende Interesse, das er mir stets gezeigt hat.